

廃棄物処理・再資源化プロセスにおける有機塩素化合物の生成挙動と発生抑制に関する基礎的研究

著者	葛原 俊介
号	2
学位授与番号	33
URL	http://hdl.handle.net/10097/37904

氏 名	くずはら しゅんすけ 葛原 俊介
授 与 学 位	博士 (学術)
学 位 記 番 号	学術 (環) 博第 3 3 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 17 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院環境科学研究科 (博士課程) 環境科学専攻
学 位 論 文 題 目	廃棄物処理・再資源化プロセスにおける有機塩素化合物の生成挙動と発生抑制に関する基礎的研究
指 導 教 員	東北大学教授 葛西 栄輝
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 葛西 栄輝 東北大学教授 大塚 康夫 東北大学教授 長坂 徹也

論 文 内 容 要 旨

燃焼プロセスの排ガス冷却過程で進行すると考えられる *de novo* 合成反応によるダイオキシン類(PCDD/Fs)の生成挙動および生成抑制法の探索のため、試薬グラファイトと試薬金属塩素化合物によって調製した複合炭素試料を用いて基礎的な検討を行った。

本論文は全 8 章から構成されており、第 1 章は、緒論であり、本研究に関連する従来の研究について述べ、本研究の目的と意義を記述している。第 2 章では、実験方法について述べ、本実験に使用した試薬類、炭素材と金属塩素化合物を複合化したモデル試料の調製方法、および *de novo* 合成実験方法について述べた。さらに、雰囲気ガス調整方法および PCDD/Fs、クロロベンゼン類(CBzs)、有機塩素(AOX)、含窒素有機化合物、CO-CO₂、熱重量測定(TG)、昇温脱離(TPD)の各分析、測定方法について記述している。第 3 章から 7 章は、実験結果とそれに対する考察を記述している。第 8 章は、結論であり、本論文の内容を総括している。本論文はおおまかに 2 つの内容に分けることができる。以下にその要旨を示す。

低温酸化雰囲気における PCDD/Fs を含む有機塩素化合物の生成挙動

グラファイト試料に CuCl₂·2H₂O、CuCl、FeCl₃·6H₂O、PbCl₂、CaCl₂·2H₂O、KCl をそれぞれ添加した試料を用いた *de novo* 合成実験、すなわち炭素酸化反応速度、AOX および PCDD/Fs 生成反応速度等について検討を行った。塩素濃度を同一(1 mass%)に調製した試料において、共存する金属塩素化合物の種類によって炭素酸化反応速度、AOX および PCDD/Fs 生成反応速度が大きく異なることを確認した。実験終了時(300℃での保持時間 120 min 後)における炭素酸化総量は、CuCl₂ > CuCl > PbCl₂ > KCl > FeCl₃ > CaCl₂ > Graphite、AOX の排出総量は、CuCl₂ > CuCl > FeCl₃ > PbCl₂ > CaCl₂ > Graphite > KCl の順である。Fig. 1 に炭素酸化量と生成した PCDD/Fs の総量(排出ガスと固体試料の和)との関係を示す。PCDD/Fs の総量は、CuCl₂ > CuCl > FeCl₃ > CaCl₂ > PbCl₂ > Graphite > KCl の順となり、いずれの場合でも、CuCl₂ や CuCl 添加の影響が極めて大きい。さらに、炭素酸化反応と PCDD/Fs 生成に相関があることを確認した。

前述した実験結果に基づき、CuCl₂ 添加試料において、炭素酸化反応、CBzs、PCDD/Fs 含む有機塩素化合物の生成反応について詳細な検討を行った。また、反応の概略を把握するために、試料重量減少速度の測定を行い、炭素酸化速度の測定結果と比較した。その結果、実験試料が室温から加熱保持温度の 300℃へ上昇する際(昇温時)はグラファイト表面官能基の脱離や分解反応が主体

的に進行し、一方、120 min 間の加熱保持時（昇温後）は、炭素酸化反応が主反応であることを確認した。また、固体試料の Cu および Cl 濃度変化の測定結果より、昇温時には $2\text{CuCl}_2 \rightarrow 2\text{CuCl} + \text{Cl}_2$ が、昇温後には $2\text{CuCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO} + \text{Cl}_2$ の反応が進行することを指摘した。

AOX、CBzs および PCDD/Fs の生成挙動も昇温時と昇温後では大きく異なっている。昇温時はトリクロロアセトアミド、クロロホルム、四塩化炭素などといった直鎖状化合物が、昇温後はテトラクロロエチレンの他に CBzs や PCDD/Fs などが検出される。昇温時の AOX 排出積算量は、全実験期間の積算総量の 36.7% を占めるが、この期間における CBzs や PCDD/Fs の生成割合は高々 3% である。これは、芳香族有機塩素化合物の生成反応は炭素酸化反応が主体的に起こる条件で顕著に進行するものと考察した。さらに、これら芳香族有機塩素化合物は試料保持時間の延長に伴い高塩素化する傾向を示す。

また、昇温後に固体試料から揮散する塩素は、41% が AOX、59% が塩化銅(CuCl_2)の形態と推定した。排ガス中の CBzs および PCDD/Fs が AOX に占める割合は、それぞれ 12.7% および 0.094% であるが (Fig. 2)、固体試料への残留割合はそれぞれ 4.9% および 82% であり (Fig. 3)、分子量の大きな高沸点化合物が炭素表面に蓄積される傾向を示す。

その他、鉄鉱石焼結機のウインドボックス（風箱）を通過する排ガスから採取したダスト粒子を TEM-EELS および TEM-EDS で観察や *de novo* 合成実験により炭素材と金属塩素化合物の複合状態が PCDD/Fs 生成に及ぼす影響について検討した。さらに、炭素酸化速度、AOX および PCDD/Fs 生成反応に対する流通ガス組成の影響について、 O_2 濃度（0 ~ 10 mass%） HCl 、 H_2O 、 NH_3 、 SO_2 の各添加濃度（350 ~ 1000 ppm）を変化させた実験を行った。

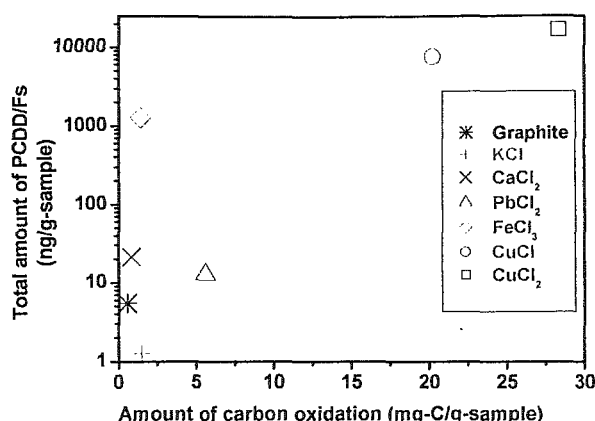


Fig. 1. 炭素酸化量とPCDD/Fs総量の関係

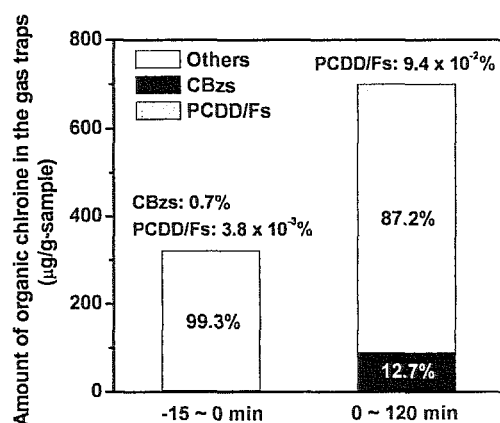


Fig. 2. AOX 排出量に占める CBzs および PCDD/Fs 由来の塩素の割合

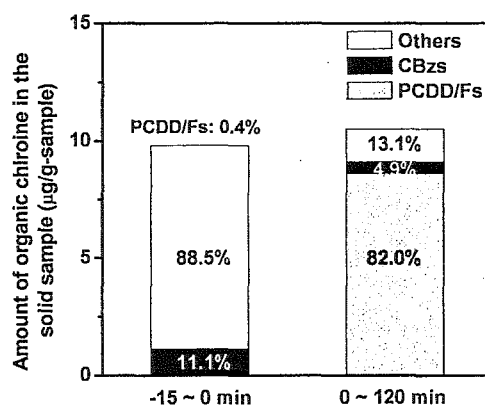


Fig. 3. 固体試料に残留する AOX 量に占める CBzs および PCDD/Fs 由来の塩素の割合

PCDD/Fs の *de novo* 合成反応に対する尿素添加の効果

CuCl₂ に添加試料に PCDD/Fs 生成抑制作用が指摘されている尿素を添加した試料を用いて *de novo* 合成実験を行い、炭素酸化速度、AOX および PCDD/Fs 生成反応へ及ぼす影響について検討を行った。尿素添加によって、昇温時の AOX 排出量は 72%抑制されるが、昇温後の抑制割合は 37%に留まる。また、ガス側および固体側の PCDD/Fs 量は、それぞれ 90～96、59%減少する。

TPD 測定結果から、尿素はシアヌル酸などの熱的に安定な窒素化合物へ変化して昇温後も固体試料中に存在する可能性を示した。一方、Cl 濃度の経時変化は CuCl₂ 添加試料と同様な挙動を示しており、塩素成分の挙動に関しては大きな相違は認められない。

炭素酸化速度に対する尿素添加の影響は顕著ではない。したがって、共存する銅成分の炭素酸化反応に対する触媒能が大きく変化せず、PCDD/Fs 生成のための炭素骨格の生成量も顕著に変化しないものと推察した。

尿素添加試料の排出ガスにおいて、2,2,2-トリクロロアセトアミド、4-クロロベンズニトリル、4-クロロ-2-メチルベンゼンアミン、2,6-ジクロロベンズニトリルといった含窒素有機塩素化合物を検出した。これは、尿素分解反応によって-NH₂および-CN 基で置換された化合物が生成されるためであることを指摘した。また、ペンタクロロピリジンも検出され、炭素表面上に形成された C-CN 結合の -CN 基同士の縮合反応が影響すると考察した。本実験で得られた知見を総合的に考慮して、尿素添加によって含窒素有機塩素化合物が生成される現象を整理した(Fig. 4)。

尿素添加によって PCDD/Fs 生成が抑制されるのは、尿素的分解物 (NH₂ および CN ラジカル) が関与する有機反応のためであることを指摘すると共に、これらラジカルが関与した PCDD/Fs 生成抑制機構を提案した(Fig. 5)。これは、従来より提案されている、Cu と尿素的錯体形成による触媒活性低下とは異なる抑制機構である。

尿素添加によって PCDD/Fs 生成が抑制されるのは、尿素的分解物 (NH₂ および CN ラジカル) が関与する有機反応のためであることを指摘すると共に、これらラジカルが関与した PCDD/Fs 生成抑制機構を提案した(Fig. 5)。これは、従来より提案されている、Cu と尿素的錯体形成による触媒活性低下とは異なる抑制機構である。

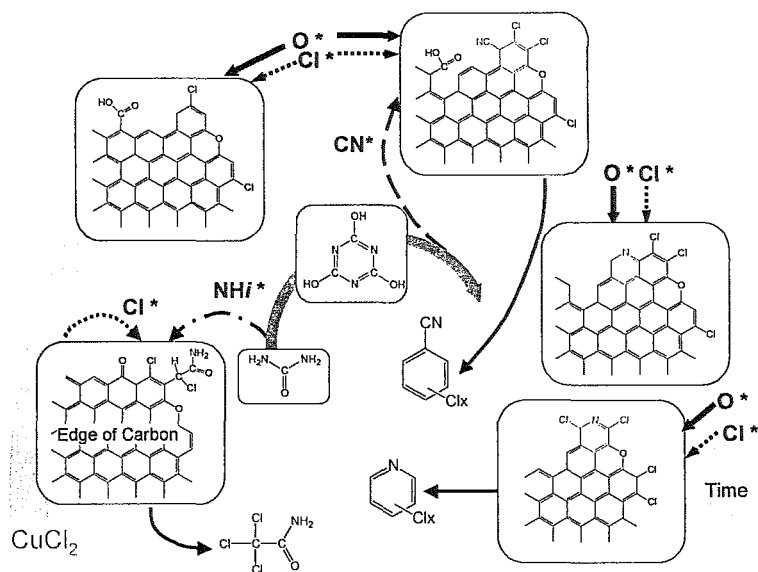
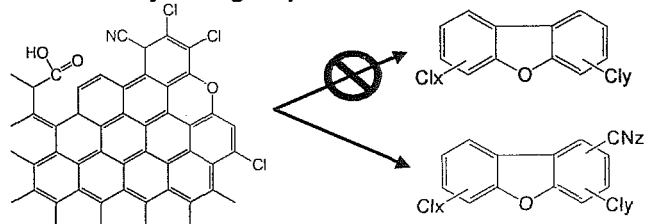


Fig. 4. 尿素添加による含窒素有機塩素化合物の生成機構のイメージ

(1) Substituted by -CN group



(2) Pyridine-like structure

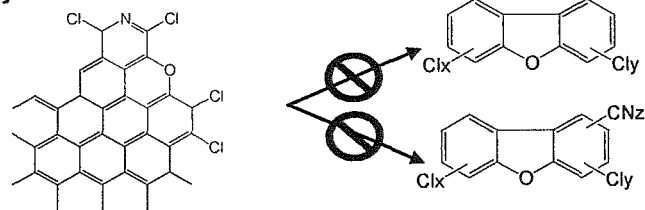


Fig. 5. 予想され得る PCDD/Fs 生成抑制機構

論文審査結果の要旨

本論文は、有機物質の燃焼プロセスにおける排ガス冷却過程で進行する *de novo* 合成反応によるダイオキシン類 (PCDD/Fs) の生成挙動の把握および排出抑制法の提案を目的として、炭素材および金属塩素化合物によって調製した複合炭素試料を用いた実験的検討および結果の考察を記述したものであり、全8章より構成される。

第1章は緒論であり、*de novo* 合成による PCDD/Fs の生成および制御反応、炭素材の低温酸化反応挙動に関する従来研究を概説している。さらに、本研究科の目的と意義、各章の概略を記述している。

第2章では、本実験で使用した試薬類、炭素材と金属塩素化合物を複合化したモデル試料の調製法、および *de novo* 合成実験方法について述べている。

第3章では、各種金属塩素化合物 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuCl , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, PbCl_2 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KCl) を添加した試料を用いて、炭素酸化反応速度、有機塩素 (AOX) および PCDD/Fs 生成速度を測定した結果を述べている。三者の生成速度は、 CuCl_2 や CuCl を添加することにより、いずれも顕著に増加することを確認している。

第4章では、鉄鉍石焼結機のウインドボックス (風箱) を通過する排ガスから採取したダスト粒子を TEM-EELS および TEM-EDS で観察した結果を記述している。さらに、炭素材-金属塩素化合物 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ または KCl) の複合状態を変化させた場合の PCDD/Fs 生成挙動について考察している。

第5章では、本実験において触媒能が最も高い CuCl_2 添加試料を用いて、PCDD/Fs 生成反応に関する詳細な実験結果について述べている。具体的には、炭素酸化速度、AOX、クロロベンゼン類 (CBzs) および PCDD/Fs 生成速度の他に、その他の有機塩素化合物の定性分析、実験試料中の元素分析を行い、PCDD/Fs 生成およびこれに密接に関連する諸反応を定量的に整理している。

第6章では、炭素酸化速度、AOX、クロロベンゼン類 (CBzs) および PCDD/Fs 生成速度に対する雰囲気ガス (O_2 , HCl , H_2O , NH_3 , SO_2) の影響についての実験結果と考察を述べている。

第7章では、尿素添加による PCDD/Fs 生成制御に関する検討を行っている。ここでは、尿素を添加することにより、ガスと共に排出される PCDD/Fs 量が 1/10 程度に低減されることを確認している。従来、尿素など窒素化合物共存の効果については十分な考察が行われてこなかったが、本研究では、加熱中の含窒素有機塩素化合物の生成に着目し、さらに上述した第3章から6章までの知見を総合して、PCDD/Fs 生成制御に関する新しい機構を提案し、実験的に検証している。

第8章は結論であり、上記各章を総括している。

以上、要するに本論文は、系統的な実験結果に基づき、廃棄物処理を中心とした有機物質燃焼プロセスにおける PCDD/Fs の生成挙動の定量化と制御技術原理の検討を行ったものであり、有害有機化学物質の環境への排出制御技術の開発および効率化のための基礎的知見の供与を中心に、環境科学および廃棄物処理・再生工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (学術) の学位論文として合格と認める。